

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/073852 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A01N 47/24,
43/653, 43/40, 37/50 // (A01N 43/653, 47/24, 43/40,
37/50)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/01929

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Februar 2003 (26.02.2003)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AMMERMAN,
Eberhard [DE/DE]; Von-Gagern-Str. 2, 64646 Heppen-
heim (DE). STIERL, Reinhard [DE/DE]; Jahnstr. 8,
67251 Freinsheim (DE). LORENZ, Gisela [DE/DE];
Erlenweg 13, 67434 Neustadt (DE). STRATHMANN,
Siegfried [DE/DE]; Donnersbergstr. 9, 67117 Lim-
burgerhof (DE). SCHELBERGER, Klaus [AT/DE];
Traminerweg 2, 67161 Gönheim (DE). SPADAFORA,
V., James [US/US]; 14140 Southwest Freeway, Suite
250, Sugar Land, TX 77478 (US). CHRISTEN, Thomas

(25) Einreichungssprache: Deutsch

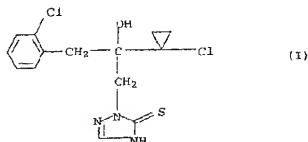
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 08 838.1 1. März 2002 (01.03.2002) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

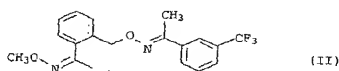
(54) Title: FUNGICIDAL MIXTURES BASED ON PROTHIOCONAZOLE AND A STROBILURIN DERIVATIVE

(54) Bezeichnung: FUNGIZIDE MISCHUNGEN AUF DER BASIS VON PROTHIOCONAZOL UND EINEM STROBILURIN-
DERIVAT

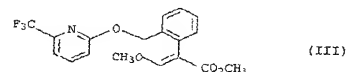


(I)

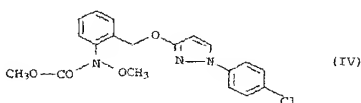
(57) Abstract: Disclosed is a fungicidal mixture containing (1) 2-[2-(1-chlorocyclopropyl)-3-(2-chlorophenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazole-3-thion of formula (I) or the salts or adducts thereof, and at least one additional fungicidal compound or the salts or adducts thereof, selected among (2) trifloxystrobin of formula (II), (3) picoxystrobin of formula (III), (4) pyraclostrobin of formula (IV), (5) dimoxystrobin of formula (V), and (6) a strobilurin derivative of formula (VI), in a synergistically active quantity.



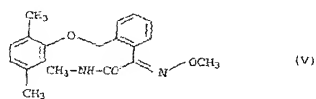
(II)



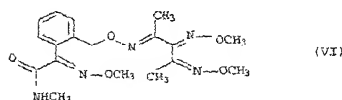
(III)



(IV)



(V)



(VI)

(57) Zusammenfassung: Fungizide Mischung, enthaltend (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion der Formel (I) oder dessen Salze oder Addukte, und und mindestens einer weiteren fungiziden Verbindung oder deren Salze oder Addukte, ausgewählt aus, (2) Trifloxystrobin der Formel (II), und (3) Picoxystrobin der Formel (III), und (4) Pyraclostrobin der Formel (IV), und (5) Dimoxystrobin der Formel (V), und (6) einem Strobilurin-Derivat der Formel (VI), in einer synergistisch wirksamen Menge.

WO 03/073852 A2



[DE/DE]; Im Brühl 58, 67125 Dannstadt-Schauernheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

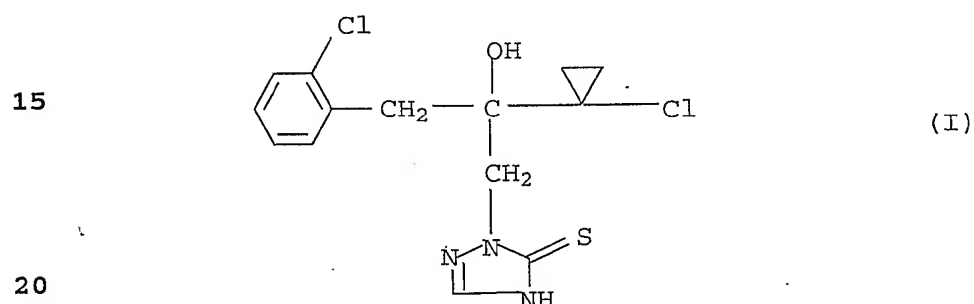
Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Fungizide Mischungen auf der Basis von Prothioconazol und einem Strobilurin-Derivat

5 Beschreibung

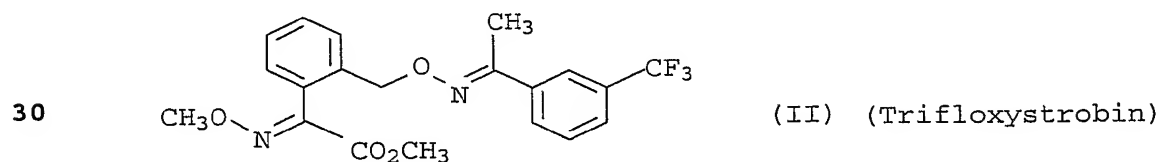
Fungizide Mischung, enthaltend

- 10 (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel I oder dessen Salze oder Addukte



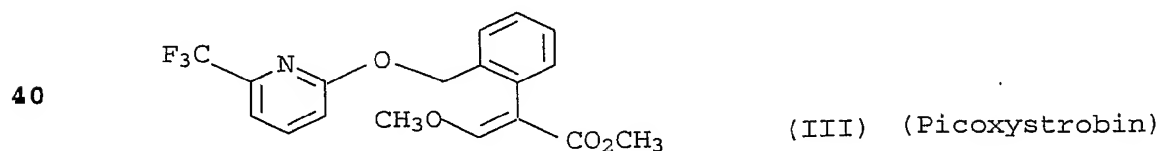
und mindestens einer weiteren fungiziden Verbindung oder deren Salze oder Addukte, ausgewählt aus

- 25 (2) Trifloxystrobin der Formel II



und

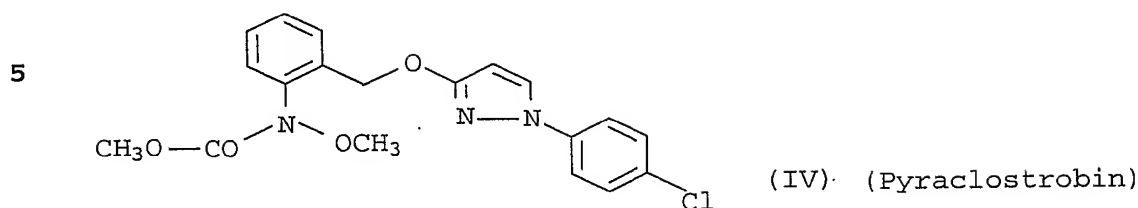
- 35 (3) Picoxystrobin der Formel III



45 und

2

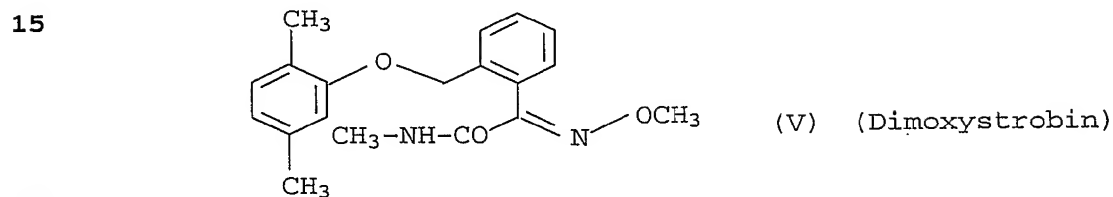
(4) Pyraclostrobin der Formel IV



10

und

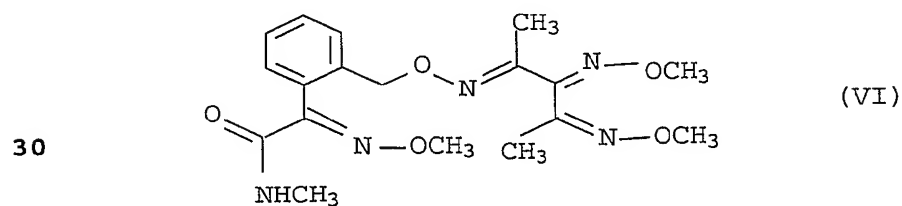
(5) Dimoxystrobin der Formel V



und

(6) einem Strobilurin-Derivat der Formel VI

25



in einer synergistisch wirksamen Menge.

35

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von
Schadpilzen mit Mischungen der Verbindungen I mit mindestens ei-
ner der Verbindungen II, III, IV, V oder VI und die Verwendung
der Verbindungen I, II, III, IV, V und VI zur Herstellung derar-
40 tiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Die Verbindung der Formel I, das 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-
(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-tria-
zol-3-thion (Prothioconazol) ist bereits aus der WO 96/16048 be-
45 kannt.

3

Aus der WO 98/47367 ist eine Reihe von Wirkstoffkombinationen von Prothioconazol mit einer Vielzahl anderer fungizider Verbindungen bekannt.

- 5 Das Trifloxystrobin der Formel II und seine Verwendung als Pflanzenschutzmittel ist in der EP-A-0 460 575 beschrieben.

Das Picoxystrobin ist aus der EP-A-0 326 330 bekannt.

- 10 Auch das Strobilurin-Derivat der Formel IV ist bereits bekannt und in der EP-A-0 804 421 beschrieben.

Das Strobilurin-Derivat der Formel V ist aus der EP-A-0 477 631 bekannt.

15

Schließlich ist auch das Strobilurin-Derivat der Formel VI bekannt und in der EP-A-0 876 332 beschrieben.

- 20 Im Hinblick auf eine Senkung der Aufwandmengen und eine Verbesserung des Wirkungsspektrums der bekannten Verbindungen I, II, III, IV, V und VI lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei verringerter Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine verbesserte Wirkung gegen Schadpilze aufweisen (synergistische Mischungen).

25

Demgemäß wurde die eingangs definierte Mischung von Prothioconazol mit mindestens einem Strobilurin-Derivat gefunden. Es wurde außerdem gefunden, daß sich bei gleichzeitiger, und zwar gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und mindestens

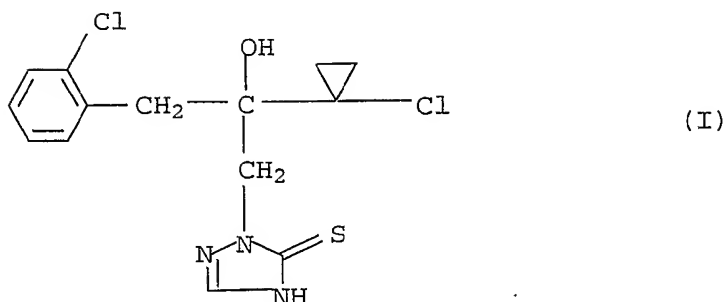
30 einer der Verbindungen II, III, IV, V oder VI oder der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II, III, IV, V oder VI nacheinander Schadpilze besser bekämpfen lassen, als mit den Einzelverbindungen allein.

- 35 Das 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion der Formel I ist aus der WO 96-16 048 bekannt. Die Verbindung kann in der "Thiono"-Form der Formel

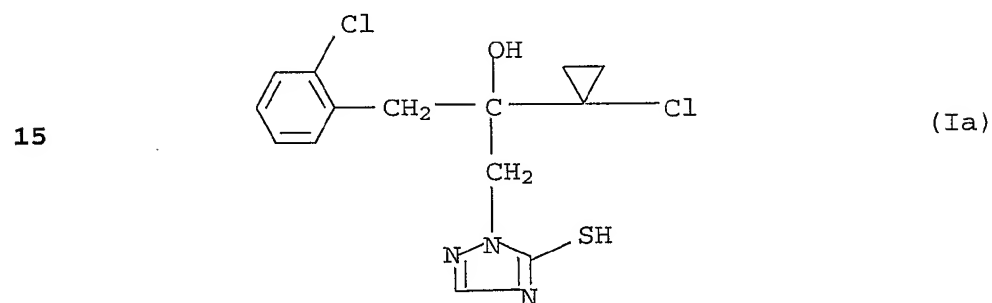
40

45

4

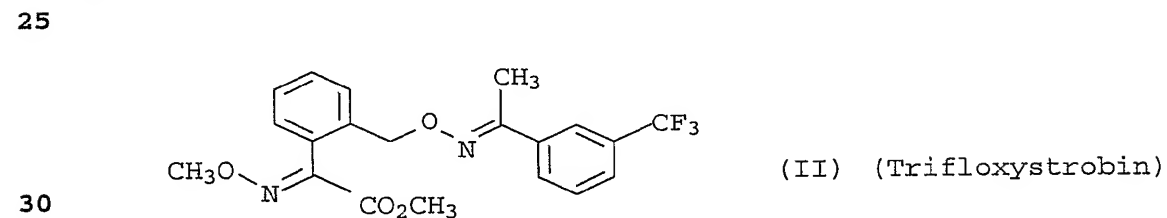


10 oder in der tautomeren "Mercapto"-Form der Formel



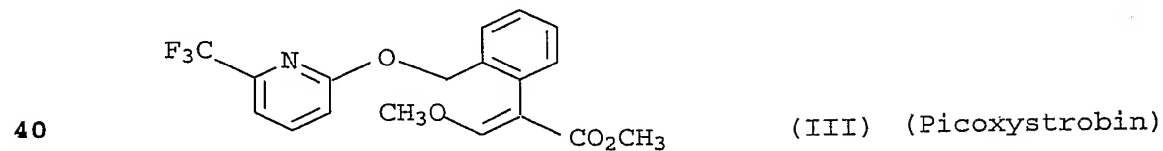
vorliegen. Der Einfachheit halber wird jeweils nur die "Thiono"-Form aufgeführt.

Das Trifloxystrobin der Formel II



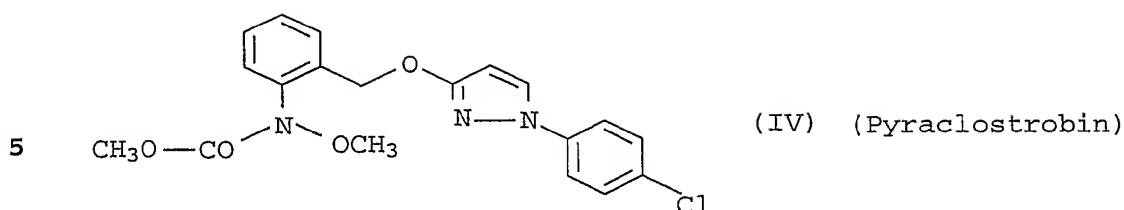
ist aus der EP-A 0 460 572 bekannt.

35 Picoxystrobin der Formel III



ist aus der EP-A-0 326 330 bekannt.

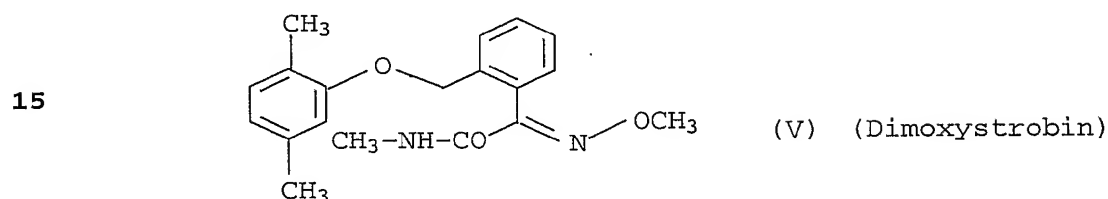
Pyraclostrobin der Formel IV



ist aus der EP-A 0 804 421 bekannt.

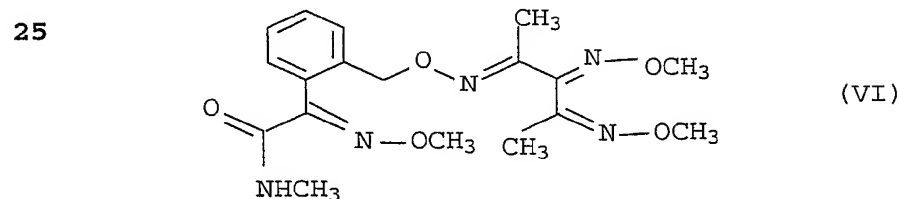
10

Dimoxystrobin der Formel V



20 ist aus der EP-A 0 477 631 bekannt.

Das Strobilurin-Derivat der Formel VI



ist aus der EP-A 0 876 332 bekannt.

Die Verbindungen I bis VI sind wegen des basischen Charakters der
 35 in ihnen enthaltenen Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren
 40 wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organischen Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Tri-
 45 chloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit gerad-

6

kettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen
5 oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalicylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der zweiten Hauptgruppe, insbesondere Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und
15 Blei, sowie der ersten bis achten Nebengruppe, insbesondere Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und andere in Betracht. Besonders bevorzugt sind die Metallionen der Elemente der Nebengruppen der vierten Periode. Die Metalle können dabei in den verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.
20 Bevorzugt sind Mischungen von Prothioconazol mit Trifloxystrobin der Formel II.

Bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazol mit Picoxystrobin der Formel III.

25

Bevorzugt sind Mischungen von Prothioconazole mit Pyraclostrobin der Formel IV.

Weiterhin bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazole mit
30 Dimoxystrobin der Formel V.

Bevorzugt sind auch Mischungen von Prothioconazole mit dem Strobilurin-Derivat der Formel VI.

35 Bevorzugt sind auch Dreiermischungen von Prothioconazol mit zwei der obengenannten Strobilurin-Derivaten.

Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I, II, III, IV, V und VI ein, denen man weitere
40 Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

45 Die Mischungen aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III, IV, V oder VI bzw. die Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III, IV, V oder VI gleich-

7

zeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus.

- 5 Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüse-

- 10 pflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obstpflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

- 15 Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten
20 an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora*
25 *herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara viticola* an Reben, *Pseudoperonospora*-Arten in Hopfen und Gurken, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst, *Mycosphaerella*-Arten in Bananen sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

30

Sie sind außerdem im Materialschutz (z.B. Holzschutz) anwendbar, beispielsweise gegen *Paecilomyces variotii*.

Die Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III,

- 35 IV, V und VI können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

- 40 Die Verbindungen I und II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

Die Verbindungen I und III werden üblicherweise in einem

- 45 Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

8

Die Verbindungen I und IV werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

- 5 Die Verbindungen I und V werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.

- Die Verbindungen I und VI werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 angewendet.
- 10

- Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 3,0 kg/ha.
- 15

- Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindung I bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.
- 20

- Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.
- 25

- Die Aufwandmengen für die Verbindung III liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.
- 30

- Die Aufwandmengen für die Verbindung IV liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.
- 35

- Die Aufwandmengen für die Verbindung V liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.
- 40

- Die Aufwandmengen für die Verbindung VI liegen entsprechend bei 0,01 bis 1 kg/ha, vorzugsweise 0,02 bis 0,5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 0,3 kg/ha.
- 45

Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III, IV, V und VI oder der Mischungen aus der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II, III, IV, V oder VI durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II, III, IV, V und VI können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Mischung gewährleisten.

Die Formulierungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Zugabe von Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen. Den Formulierungen werden üblicherweise inerte Zusatzstoffe wie Emulgiermittel oder Dispergiermittel beigemischt.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycoletheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II, III, IV, V und VI oder der Mischung aus den

10

Verbindungen I mit mindestens einer Verbindung II, III, IV, V oder VI mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogen-
5 granulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

- Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate,
10 Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl,
15 Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

- Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II, III, IV, V oder VI bzw. der Mischung
20 aus der Verbindung I mit mindestens einer Verbindung II, III, IV, V oder VI. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.
- 25 Die Anwendung der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II, III, IV, V und VI oder der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid
30 wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindung I und mindestens einer der Verbindungen II, III, IV, V oder VI bei getrennter Ausbringung, behandelt.

- Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze
35 erfolgen.

Anwendungsbeispiel

- Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen ließ
40 sich durch die folgenden Versuche zeigen:

- Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration
45 mit Wasser verdünnt.

11

Die Auswertung erfolgte durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte wurden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (\underline{W}) wurde nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

5

$$W = \left(1 - \frac{\alpha}{\beta}\right) \cdot 100$$

- 10 α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
 β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

- Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandel-
 15 ten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

- Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden
 20 nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

- 25 E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
 30 y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

- Anwendungsbeispiel 1: Wirksamkeit gegen Weizenmehltau verursacht durch *Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma *specialis. tritici*
 35

- Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizenkeimlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit wässriger Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, bis zur Tropfnässe be-
 40 sprüht und 24 Stunden nach dem Antrocknen des Spritzbelages mit Sporen des Weizenmehltaus (*Erysiphe* [syn. *Blumeria*] *graminis* forma *specialis. tritici*) bestäubt. Die Versuchspflanzen wurden anschließend im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 24°C und 60 bis 90 % relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt. Nach 7
 45 Tagen wurde das Ausmaß der Mehлтаuentwicklung visuell in % Befall der gesamten Blattfläche ermittelt.

12

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu
 5 erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der obengenannten Colby-Formel ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 1

10

	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
15	Kontrolle (unbehandelt)	(90 % Befall)	0
20	Verbindung I = Prothioconazol	4	22
		1	0
		0.25	0
		0,06	0
		0,015	0
25	Verbindung II = Trifloxystrobin	4	83
		1	44
		0.25	22
		0,06	0
30	Verbindung III = Picoxystrobin		
		0.25	11
35	Verbindung IV = Pyraclostrobin	1	0
		0.25	0

40

45

Tabelle 2

	Erfindungsgemäße Kombinationen	Beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Trifloxystrobin 0,015+0,25 ppm Mischung 1 : 16	33	22
10	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Trifloxystrobin 1 : 4 ppm Mischung 1 : 4	94	83
15	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Trifloxystrobin 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	56	44
	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Trifloxystrobin 0,25+0,06 ppm Mischung 4 : 1	22	0
20	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Trifloxystrobin 4 + 0,25 ppm Mischung 16 : 1	55	40
25	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Picoxystrobin 0,06+0,25 ppm Mischung 1 : 4	33	11
30	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung III = Picoxystrobin 1+0,25 ppm Mischung 4 : 1	22	11
	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06+1 ppm Mischung 1 : 16	33	0
35	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,015+0,25 ppm Mischung 1 : 16	33	0
40	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25 + 1 ppm Mischung 1 : 4	33	0

	Erfindungsgemäße Kombinationen	beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06 + 0,25 ppm Mischung 1 : 4	22	0
10	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung IV = Pyraclostrobin 4 + 1 ppm Mischung 4 : 1	33	22

*) berechnet nach der Colby-Formel

15 Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachtete Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Synerg 171. XLS).

20 Anwendungsbeispiel 2: Kurative Wirksamkeit gegen Weizenbraunrost verursacht durch *Puccinia recondita*

25 Blätter von in Töpfen gewachsenen Weizensämlingen der Sorte "Kanzler" wurden mit Sporen des Braunrostes (*Puccinia recondita*) bestäubt. Danach wurden die Töpfe für 24 Stunden in eine Kammer mit hoher Luftfeuchtigkeit (90 bis 95 %) und 20 bis 22° C gestellt. Während dieser Zeit keimten die Sporen aus und die Keimschläuche drangen in das Blattgewebe ein. Die infizierten Pflanzen wurden am nächsten Tag mit einer wäßrigen Wirkstoffaufbereitung, die aus einer Stammlösung bestehend aus 10 % Wirkstoff, 85 % Cyclohexanon und 5 % Emulgiermittel angesetzt wurde, 30 tropfnaß besprüht. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages wurden die Versuchspflanzen im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 22° C und 65 bis 70 % relativer Luftfeuchte für 7 Tage kultiviert. Dann wurde das Ausmaß der Rostpilzentwicklung auf den Blättern ermittelt. 35

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet. Wirkungsgrad 0 ist gleicher Befall wie in der 40 unbehandelten Kontrolle, Wirkungsgrad 100 ist 0 % Befall. Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der obengenannten Colby-Formel ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Tabelle 3

	Wirkstoff	Wirkstoffkonzentration in der Spritzbrühe in ppm	Wirkungsgrad in % der unbehandelten Kontrolle
5	Kontrolle (unbehandelt)	(90 % Befall)	0
10	Verbindung I = Prothioconazol	1	0
		0.25	0
		0,015	0
		0,006	0
15	Verbindung II = Trifloxystrobin	0.25	0
		0,06	0
20	Verbindung III = Picoxystrobin	1	33
		0.25	0
		0,06	0
25	Verbindung IV = Pyraclostrobin	0.25	0
		0,06	0

Tabelle 4

	Erfindungsgemäße Kombinationen	Beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
30	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Trifloxystrobin 0,015+0,25 ppm Mischung 1 : 16	22	0
35	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Trifloxystrobin 0,06 : 0,25 ppm Mischung 1 : 4	22	0
40	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Trifloxystrobin 1 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1	67	0
45	Verbindung I = Prothioconazol + Verbindung II = Trifloxystrobin 0,25 + 0,06 ppm Mischung 4 : 1	67	0

16

	Erfindungsgemäße Kombinationen	Beobachteter Wirkungsgrad	Berechneter Wirkungsgrad*)
5	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung II = Tri- floxystrobin 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1	11	0
10	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung III = Picoxystrobin 0,06 + 1 ppm Mischung 1 : 16	44	33
	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung III = Picoxystrobin 0,06+0,25 ppm Mischung 1 : 4	11	0
15	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung III = Picoxystrobin 1+ 0,25 ppm Mischung 4 : 1	78	0
20	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung III = Picoxystrobin 0,25+0,06 ppm Mischung 4 : 1	78	0
25	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung III = Picoxystrobin 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1	44	0
30	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,015+0,25 ppm Mischung 1 : 16	94	0
	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,06+0,25 ppm Mischung 1 : 4	89	0
35	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung IV = Pyraclostrobin 1 + 0,25 ppm Mischung 4 : 1	22	0
40	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung IV = Pyraclostrobin 0,25+0,06 ppm Mischung 4 : 1	22	0
45	Verbindung I = Prothioco- nazol + Verbindung IV = Pyraclostrobin 1 + 0,06 ppm Mischung 16 : 1	89	0

*) berechnet nach der Colby-Formel

17

Aus den Ergebnissen des Versuches geht hervor, daß der beobachteter Wirkungsgrad in allen Mischungsverhältnissen höher ist, als nach der Colby-Formel vorausberechnete Wirkungsgrad (aus Synerg 171. XLS).

5

10

15

20

25

30

35

40

45

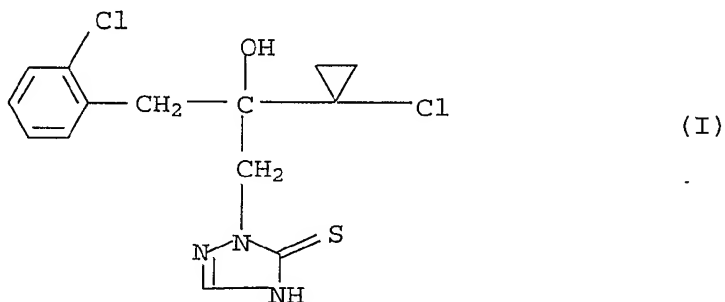
Patentansprüche

1. Fungizide Mischung, enthaltend

5

- (1) 2-[2-(1-Chlorcyclopropyl)-3-(2-chlorphenyl)-2-hydroxypropyl]-2,4-dihydro-[1,2,4]-triazol-3-thion (Prothioconazole) der Formel I oder dessen Salze oder Addukte

10



15

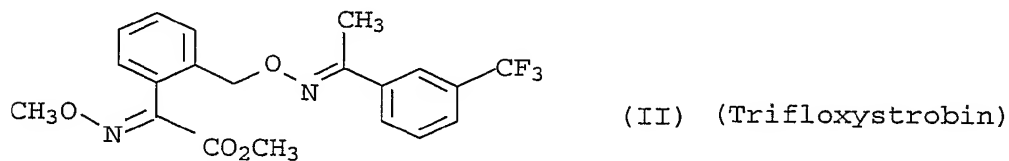
und

20

und mindestens einer weiteren fungiziden Verbindung oder deren Salze oder Addukte, ausgewählt aus

- (2) Trifloxystrobin der Formel II

25

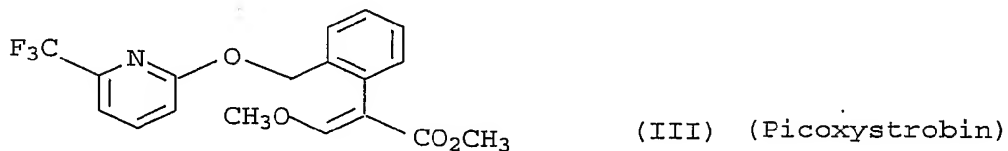


30

und

- (3) Picoxystrobin der Formel III

35



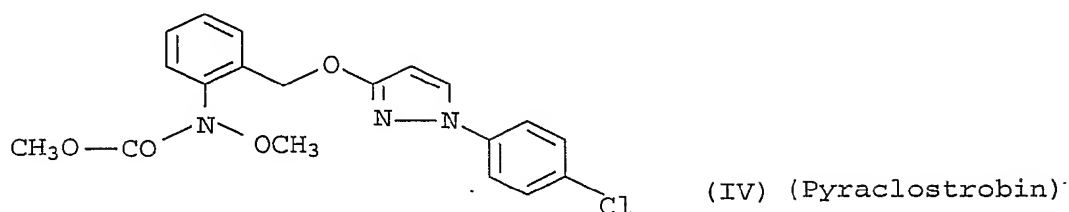
40

und

45

19

(4) Pyraclostrobin der Formel IV

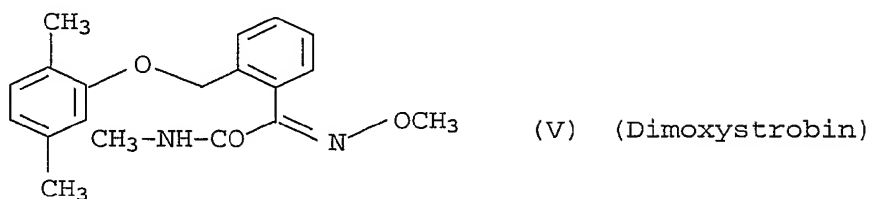


10

und

(5) Dimoxystrobin der Formel V

15

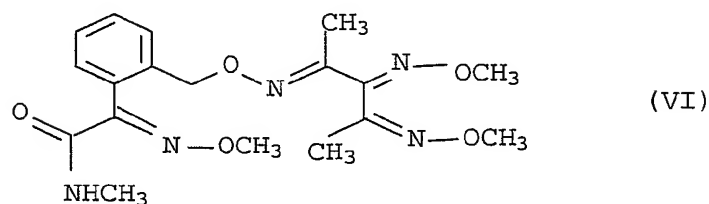


20

und

(6) einem Strobilurin-Derivat der Formel VI

25



in einer synergistisch wirksamen Menge.

35

2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazol der Formel I und Trifloxystrobin der Formel II.
3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazol der Formel I und Picoxystrobin der Formel III.
4. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazol der Formel I und Pyraclostrobin der Formel III.
- 45 5. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazole der Formel I und Dimoxystrobin der Formel IV.

6. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, enthaltend Prothioconazol der Formel I und das Strobilurin-Derivat der Formel V.
7. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
5 daß das Gewichtsverhältnis von Prothiconazole der Formel I zu
- Trifloxystrobin der Formel II 20:1 bis 1:20 beträgt,
 - Picoxystrobin der Formel III 20:1 bis 1:20 beträgt,
10
 - Pyraclostrobin der Formel IV 20:1 bis 1:20 beträgt,
 - Dimoxystrobin der Formel V 20:1 bis 1:20 beträgt, und zu
15
 - dem Strobilurin-Derivat der Formel VI 20:1 bis 1:20 be-
trägt.
8. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die
20 von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen,
Materialien oder Räume mit der fungiziden Mischung gemäß An-
spruch 1 behandelt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man
25 die Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens
eine Verbindung der Formel II, III, IV, V oder VI gemäß An-
spruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder
nacheinander ausbringt.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß
man die fungizide Mischung oder die Verbindung der Formel I
mit mindestens einer Verbindung der Formel II, III, IV, V
oder VI gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 8 kg/ha
aufwendet.
35
11. Fungizide Mittel, enthaltend die fungizide Mischung gemäß An-
spruch 1 sowie einen festen oder flüssigen Träger.